

第3回CCSテクノセミナー「ナノテクノロジーの世界」別冊

# ナノ材料をどう創るか

- 新しいナノスケール材料の科学
- ナノコンポジット材料の創成と産業応用
- ナノコンポジットに搭載混練装置
- 高分子材料の加工特性・材料特性評価試験装置



株式会社 東洋精機 製作所  
TOYO SEIKI SEISAKUSHO LTD.

本社: 東京都千代田区麹町二丁目一〇番地  
大分支店: 大分県大分市大字中村字中村一丁目三番地  
名古屋支店: 愛知県名古屋市中村区名駅六丁目6番地

Visit : <http://www.toyoseiki.co.jp/>

Head Office and CS Center  
15-4, Taitōgawa, Saitama, 332-0057, Japan  
TEL: +81-48-941-1000

 株式会社 東洋精機 製作所

# BEST AVAILABLE COPY

2.6 種子試験	107
3. 燃料性能	
3.1 熱変形試験	108
3.2 燃燒試験	108
4. 化学的性質	
4.1 熱老成試験	112
4.2 ガス透過試験	112
4.3 酸化性	113
5. 光学的性質	
5.1 光透過程	114
5.2 光吸収	115
6. 試料・試験装置	
6.1 サンプリング	116
6.2 切削	116
6.3 Hg	117
(4の内容については、p.98のINDEXを参照ください)	118

## はじめに

ミクロンオーダーの粒子や混合物は古くからかなり研究例があり、よりサイズの小さな領域には「化学」が分子を扱う。分子はナノオーダーの寸法を持つのが普通で、特に「高分子」と呼ばれる一群の分子はその分子量が10,000から数100万に及び、これらは元々、ナノスケールのサイズをほどよくカバーする大きさの分子である。さらに生体に関連する酵素やDNAなども立派なナノスケールの化学であり、これらを特に「ナノテク」という用語を用いて別称する必要はないと思う人もいるだろう。すでに「ミクロン」と「ナノ」は専門的な用語ではない。このようなことから、ナノオーダー、つまり1nmから1,000nmまでの領域を「メンソウ」と呼んで研究が行われていた。それでも、「屈分子」という学術用語が高分子学会で使用されていたように、ミクロンと分子の間の物質には独特な性質があることは確かで、これをどのように呼びすれば良いか、これまで明確には分かっていないかった。ところが、カーボンナノチューブやフラーーゲンなどが出現するに及んで、専門を専門とする人たちが心をひとつ研究されたこともあり、「ナノ」という用語が盛んに使用されるようになってきた。現在では「ナノ」の名前で「フラーーゲン」を思い起こす人もいるだろうが、「ナノ」はもう少し広く、一般的の用語である“nanometer”的として使われる定義である。メントロメトリーの専門家たちの名前を冠することによって大きな学術的成果を上げたが、社会という、より広い範囲では定着せずにナノが定着したのはそれなりの理由があるだろう。最近のナノの進歩を見るとこれまでにはない勢いがある。

本論では、ナノテクの具体的な内容に関する情報はすでにかなりの数に上るので、それらとは異なり、1) ナノテクを「学問」と「材料」に焦点を当てて、その本質に迫る、2) 告白に「ナノ材料」と書かれたものがこれまで開発してきた材料とどこが違うのか、の2点について整理をしてみたいと思う。

## 1. ナノテクとはなにか

1.1 構造的な「ナノテク」の定義は、寸法としての nanometer であって、微細な寸法の材料、プロセス、そして装置などのテクノロジーを指し、その中でもIT技術やフラーーゲンなどに代表される特徴の構造物をいう。もともと、微多孔膜、ゼオライトのような結晶性の無機化合物や酵素の類はすべてナノスケールの立体構造を技術的対象としているので、まさにナノテクの先駆者と言えるが、より新しいよい新しいテクノロジーにその領域の名前をとられてしまっているといえる。しかし、新しいナノテクを取り扱っている人達の中では、むしろこのナノテクがブーム化し一時的な現象で終わるのではないかとの不安もある。最近、「ナノテクをブームとして終わらせないために」という危機感も出ている。

また、ナノ材料を分類してみると、表に示すように単に寸法がナノスケールであることを特徴とするもの、特性が異なるものの、材料構造が特異なもの、そしてこれまでの概念に合

## 1. 新しいナノスケール材料の科学

名古屋大学 武田 邦彦

# BEST AVAILABLE COPY

$$\Delta G = (AU - \Delta S \cdot T + P \cdot \Delta V) / \ln(1 + \sigma_A \cdot dA) = 0 \quad (1)$$

○は固・液界面の単位面積当たりの界面エネルギー、dAはdw molの離解による見・液界面の面積変化量である。この界面エネルギーの変化量、dAは、離解が大きい場合には第一項に比べて大きい、そのため無視できるので、離解によって固液界面の状態は変化しない。

一方、離解が一分に大きい時の離点  $T_0$ において 1mol当たりの離解熱は、 $L = 2U + P$  であり、離解が大きい時には右辺第二項が小さいので、その時の  $T$  が  $T_0$  であることから、

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{\sigma_A \cdot dA}{L \cdot dw} \quad (2)$$

となる。次に、置換の密度を  $\rho$ 、分子量を M とすると、

$$\nu = (4/1) \cdot \pi r^3 \cdot (\rho / M) \quad (3)$$

ここで、 $A = 4\pi r^2$  であるので  $dA/dw = 2M(r \cdot \rho_w)$  から、 $w$  と  $A$  を消去して、

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{2M}{\rho_w \cdot r} \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{\sigma_A}{dA} \quad (4)$$

を得くことができる。式(4)からわかるように、離点降下は  $r$  に逆比例し、また固・液界面のエネルギー  $\sigma_A$  と離解熱との比  $\sigma_A/L$  に比例する。例えば Au や Sn などの金属微粒子では粒径と離点降下との関係について、粒子直径が 20nm 程度の場合、分子数が約 10 万個程度、離点は 10~10℃で低下すると計算される。シリカは共存結合物としての離点は 1600℃付近であるが、非晶質の場合では軟化温度が低く、より低い温度で離解が起こる。また純粋な Si と一方、本稿で紹介する無機多孔体を離解するときに使用した KCl や KBr の離点が 776℃、および 730℃である。分子数 10 万個程度の場合、離点降下は 22℃程度と計算される。一般の傾向として、離点の表面張力は比較的高く、KCl, KBr などの無機塩の表面張力が低く、離解熱が高い。これに対して、シリカは無機塩の 3 倍の表面張力であり、離解熱が低いという特徴を有する。

シリカ/KBr 固・液混合物を熱処理する過程において測定した X 線回折(XRD)パターンを図 23 に示す。JCPDS ファイル (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) を参照して、得られた回折パターンを同定した。常温から 700℃までの相変領域において観測された新しい回折パターンは KBr 由来のものである。更に、700℃を越える温度領域において出現する新たな弱い回折パターンは JCPDS ファイルからシリカのクリストバライド構造由来する。それと合わせると考えられる。また 720℃~740℃の温度領域において KBr およびシリカは共に結晶回折パターンを示さないことからシリカノルと KBr の分相においては 2 つの固体の化合物がお互いに反応する二二なく、溶融せずに分相していることが推定される。

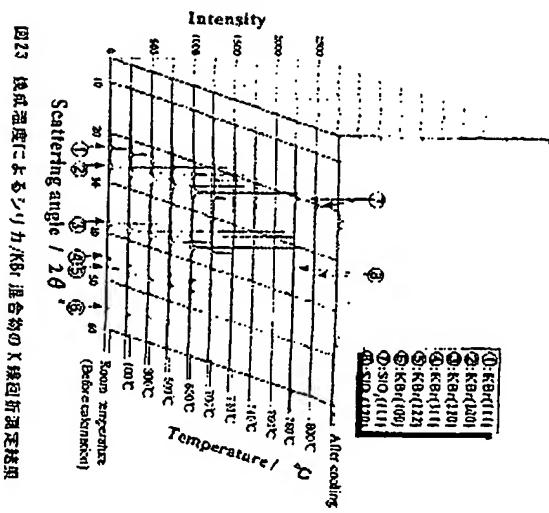


図 23 緊急温度によるシリカ/KBr 混合物の X 線回折測定結果

この節で紹介した材料は主として著者らの研究の一つであるが、著者がこの材料にこだわっている理由は次にまとめられる。

1. 表面活性が高い……ナノテクの大きな狙い（分子と同じような振る舞い）
2. 表面を修飾しない（ナノ粒子を機能的に処理する）
3. 無機のナノ粒子（粒）と高分子のナノ領域（粒）の組み合わせに注目
4. 能大な表面積の効果

である。能分相といふのは移動する物質が分子ではなく、粒子であるのに動くことを意味している。これは粒子の運動エネルギーより粒子表面のエネルギーの方が高いことを示しており、ナノ粒子の特徴である。また、この粒子は表面を修飾しないで調整される。ナノ粒子は粒子表面積が膨大なので、表面を化学修飾するとその修飾によって性質が変化する。変化した方が望ましい場合もあるが、それをチョイスするためにには修飾せずに調整する方法を考案しておかなければならぬ。また次節に述べるように、この粒子を高分子材料などとコンボジットすることによって新しい特性が期待される。さらに、仮にコンポジットを作成したり、粉末として利用する場合に最終段階でナノ粒子の膨大な表面積を利用することが可能である。

今後このようなナノ粒子の製法が様々に開拓され、業界とと考えられる。

### 3.4.3 無機微粒子の機能的分散

シリカゲルなどの無機微粒子をプラスチックなどの有機材料に均一に分散させることによって材料の特性改善を行う例は古くから用られており、例えはプラスチック中に炭酸カルシウムやガラス微粒子を含浸させた樹脂、カーボンブラックを混練したゴムなどがその典型的な例である。これらのものはあるいは剛性や寸法精度の改善等、時には工業的に重要な要素、すなわち「材料の価値を底流させる」有力な手段として用いられてきた。このような有機・無機ハイブリッド材料はプラスチックが鉛錆のような基材材料ではなく、使い捨て、あ

# BEST AVAILABLE COPY

るいは、部品の形状によって使用されていた時には特に珍列であり、もちろん現在でも産業上、極めて大切なものである。しかし、工業社会が成熟し、特に電子機器関係を中心として寸法の小さな寸法、より均質で特殊な性能を要求する材料に注目が集まり、それらの要求を満たすためにより一層小さな粒度を有する無機多孔体を分離する技術が開発された。<sup>1)</sup>ミクロナノオーダーの粒子に代わって、ナノオーダーの粒子を用いる場合、1) 粒子の凝集力、2) 粒子を粉碎する時のエネルギー消費、が最初に問題になる。材料表面は、表面の内部との結合と表面から外部への力のバランスで性質が決定されるので、表面の凹凸が激しくなったり、粒度が小さくなると内部の結合力が相対的に小さくなり、表面が活性になる。

ナノオーダー一つの無機多孔体コンポジットを調製する方法の一つに、強度をデザインできる無

機多孔体を押出機のようにシニアーのかかる装置の中で混練し、そこにおけるシェアーアゲーティングされた多孔体強度より大きくすることによって分散させる方法がある<sup>2)</sup>。典型的には、ヘリコート状態の樹脂と多孔体の無機粒子を押出機や混練機に投入して粒子を分散する<sup>3)</sup>。このようなナノニンボジットの調製工程を図24に示す。無機粒子が分散媒体である有機材料に対して融和性が乏しい場合には、図24に示すように混練中に無機粒子同士が凝集するであろうことは容易に想像できる。

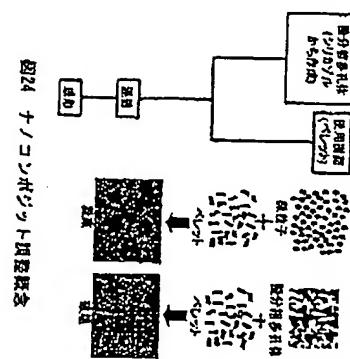


図24 ナノコンポジット調製段々

材料にある一つの剪断力を与えた場合、その材料が壊れるか否かはその材料の剪断強度が外部からの剪断力に対する大小による。例えば、通常の押出機の中で材料が受けける剪断力は  $10.8 \times 10^6 \text{ N/m}^2$  程度であり、これに対してスピネル( $24.6 \text{ MPa}$ )、ポリプロピレン( $69.2 \text{ MPa}$ )、板ガラス( $88.2 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ )などはほぼ同じ値であるが、鉄鉱石は  $54.9 \times 10^6 \text{ MPa}$  の圧縮強度を示し、従ってスピネルで粉碎する段みはあっても鉄鉱石を押出機の中で粉碎しようとする試みはない。

前節までに解説を加えた無機多孔体は、スピノーダル分相が進まない範囲で制御できれば、 $10.8 \text{ MPa}$  程度の剪断強度を持つようになるので、押出機のような仕組で粉碎することが可能である。

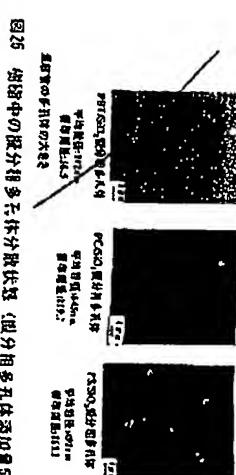


図25 分散中の無機多孔体分散状態 (無機多孔体は添加量多い)

図25の左下の内図は粉体前の無機多孔体の粒度を示した物であるが、直径が  $100 \mu\text{m}$  あるのでこのスケールで描くと極めて大きな粒子になる。それを押出機で分散させた結果を図の中央から右に示した。十分に撹拌された場合、微細に分散された無機粒子をプラスチック中に分散させることができ、強度などを落とさずに剛性やその他の特性を上昇させることができる。

この方法の問題点は、1) 無機多孔体側の強度強度の分布、2) 混練機側の剪断応力分布、が大きい場合、粉碎せずに凝集する微小粒子を生じることである。例えば、複数の多孔体の破壊圧縮強度試験では図26に示すように若干の強度のバラツキが見られる。

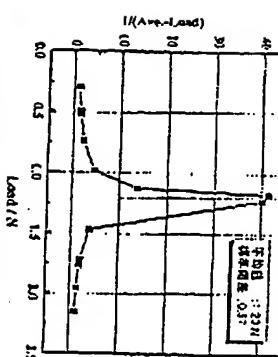


図26 複数の多孔体の圧縮強度分布結果 (島津製小圧縮試験機 UCTN-500)

また、押出機の剪断応力の分布について二軸瓦斯押出機のニードリングディスク、ローターセグメント、および連続式混練機のローターの剪断応力分布を図27に示したが、応力側にも分布が存在する<sup>4)</sup>。

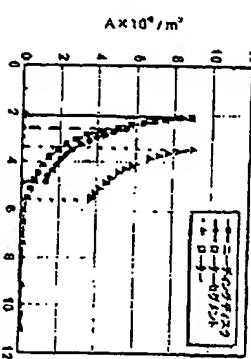


図27 剪断応力の分布

従つて、性質に複数の多孔体を押出機にて混練を行った場合、所面積が小さい部分を通じてきた粒子と所面積が大きい場所を通過してきた粒子によって粒子に加わる剪断応力にばらつきが生じる。

圧縮強度試験結果である図26は、同時に層分相多孔体に加えられる圧力を示し、試験は破壊された粒子と粒子平均値との差の逆数を示している。このことから図26に示す正規試験結果より、層分相多孔体粒子は破壊粒子に固む一的な強度で破碎されるのではなく、破壊される強度は粒子によりばらばらである。特に押出機の温度が比較的高く、シリカの強さが不充分な場合は、破碎されないで混練される(図28のとおり)。混練温度を調整して比較的強いシリカとなるようになると図28の右に示したようにこじこじされた分散状態が現れる。

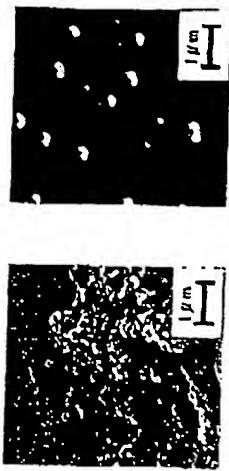


図28 混練温度を調整した時のPS中の層分相多孔体の分散状態

後つて、混練に拘束性ができるべきであることを示す。PS、EVOH、シリカ粒子と樹脂の界面におけるEVOHの融点よりもEVOHとアルコール共重合体(EVOH)をラボラトリミル(東洋精機製)で選択した条件と結果について以下に示す。

樹脂にEVOHを用い、温度(装置設定温度)を180℃に設定し2.5分混練を行つた。EVOHの融点は170℃であり、融点よりも温度により樹脂の発熱を伴い、200~204℃まで樹脂温度が上昇していく。この温度範囲および2.5分の混練時間においてトルクは混練開始直後は22Nm程度であり、約30秒後からは上昇し、一定となっており、トルクの値は42Nm~34Nmとなっている。この条件下により作成したEVOH/SiO<sub>2</sub>の分散状態をSEMにより観察を行なつた。SEM像を図29に、得られたSEM像から粒子径の測定を行つた粒子径分布を図30に示す。

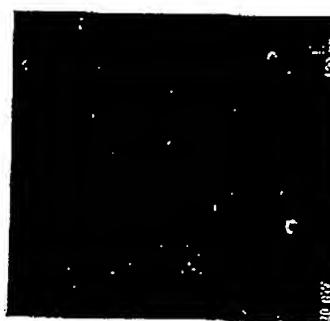
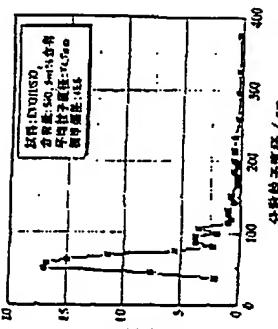
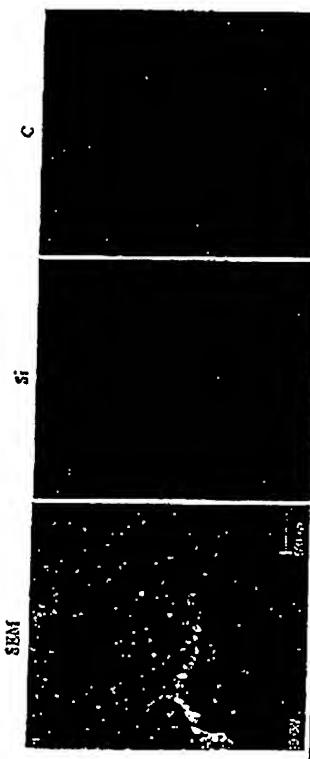
図29 EVOH/SiO<sub>2</sub>の分散状態 (SEM像, 1000倍)図30 EVOH/SiO<sub>2</sub>の分散粒子径分布

図29、図30の結果から、EVOH/SiO<sub>2</sub>の試料は平均粒子径が74.7nmであり、SEM像で確認した全粒子数に対して粒子径50~60nmの粒子の割合が一番大きい分布を持つことが分かった。同時に樹脂にPSを使用し層分相多孔体を50m%含有した試料の分散状態を観察した。実験条件は混練温度180℃にて行い、スリリー回転数300rpmで2.5mmで混練を行つた試料である。Si元素とC元素についてSEM・EDX観察を行い、それぞれの元素の分布を図31に示す。

図31 PS/SiO<sub>2</sub> (50m%SiO<sub>2</sub>含有) の Si 元素分布状態

はつきりとしたシリカ粒子と樹脂の境界は判断できないが、樹脂とシリカが塊で存在しているのではなく共存していることは分かる。

#### 3.4.4 無機微粒子の化学的分散

ナノコンポジットを合成するためには、表面エネルギーを低下させたため微小粒子の表面を処理して二次凝集を防ぐと共に、ポリマーとの親和性を上げて分散させることも有力であり、また現実的には複数の方法を組み合わせてより良い分布を得る努力がなされる。例えば、金属酸化物の微小粒子を液体フラッシング法で製造することにより、粒子表面は界面活性剤の車分子層で覆われており、そのため二次凝集を起こし難く、ポリマー中に分散しやすい状態となる。<sup>29</sup> この方法で製造した粒子径約10nmの微小粒子TiO<sub>2</sub>をPPに3.5wt%の割合で溶融混練して作製したフィルムは、透明であり、機械的・熱的性質を規定した結果は

元のPPにおいて曲げ強度率が20%弱、引張強さ約40%弱、熱変形温度77°C上昇という結果が得られていました。また、10nm程度の微細なシリカが均一に分散されたアクリル樹脂系ハードコート剤がある。粒子径約10nmのココイルシリカ粒子の表面に光重合性のアクリル成分を結合させておき、光重合性アクリル系ハードコート剤の中に分散させたものである。<sup>40</sup>、その模式図を図32に示す。

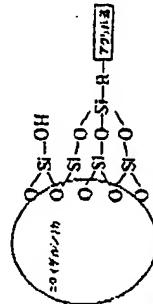


図32 粒面に光重合性アクリル底分を結合させたココイルシリカ粒子

聚丙烯酸樹脂にシリカが結合して、樹脂と化学結合したシリカのナノスケールの粒子が均一に分散して、初期架橋網目が形成される。さらに50–110nmのシリカ微小粒子をアミノ酸で表面處理してから、カーボラミド中に分散させ、これを重合してPASシリカ・ナノコーンがジットを合わせた例がある。<sup>41</sup>

また、SunらはCo粒子を対象として凝集を防止するために不活性ガス中ににおいて金属塩還元法を利用し、粒子にヒアルキルホスファインおよびオレフィン樹脂により有機膜ニードリングするところにより粒径が9–11nmのCo粒子を製造していく高密度な設計がなされた場合がある。<sup>42</sup>

第二の技術上スピボイントは既存のエネルギーである。シリカゲルなどの無機材料はシリコンと酸素の強い結合からなっており、粒径を小さくすることはその結合を切ることでもある。既に粒径は100ミクロンの比較的小さな均一なシリカゲル粒子を平均20nmの粒子に破碎する場合のエネルギーは、破碎によって新しくできる界面の面積に相当する結合エネルギーに相当する。

**3.4.5 ナノ表面整理**  
ナノ粒子の接着分散の場合には、樹脂に分散させる前に、樹脂を溶解した溶媒に浸し、乾燥して多孔体の表面に被覆を保管させ、それを樹脂中に分散させると樹脂に溶解しない金属や金属化合物を樹脂中に微分散させるときわめて大きな表面積をもつ触媒を作ることができる！  
従来、多孔質物質は石油化学を中心として多く用されているが、その理由は気体や液体の分子が多孔質物質内部に進入し、その内部の表面で燃焼効果により反応を促進することができるからである。しかし、材料中に多孔質材料を分散させても、固体の材料構成部分には材料内部に入ることでできない。そこで、多孔質内部粒子表面に粘媒金属などを接着し、それを用いて材料中に分散するという方法が成立する。このようにして作成された前編は微分散添加量がきわめて低めに作用する場合が認められる。<sup>43</sup>

### 3.5 ポリマーとナノスケール

#### 3.5.1 ナノスケールのポリマー・アロイ

互いに非相溶の異なる高分子からなるポリマー・アロイの性質がそのモルフォロジーによって決まる。

ところはよく知られており、膨大な研究が行われている。その研究の多くが「どのようにして非相溶高分子の間に有効な相溶界面を形成させるか」ということにある。基本的な研究は十数年ほど前から行われており、高分子の難溶と相溶性などが詳細に研究されている。そしてポリエニレンエーテル／ポリスチレン(PEEP)以外の組み合わせによるポリマー・アロイのほとんどは非相溶なので分相の構造によって独特のモルフォロジーを持つようになる。

その一つを図33に整理した。これはポリアセチレンとポリスチレンの分相がポリアセチレンの分率を変化することによりモルフォロジーの変化が起ることを示している。基本的にはすでに説明したGibbsの自由エネルギーの式と分相の速度などによつて決まるものである。

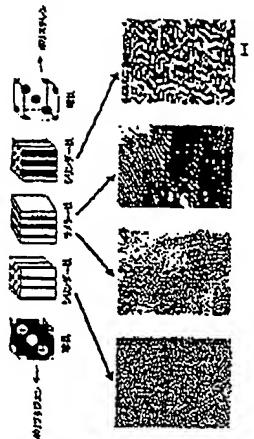


図33 非相溶ポリマー・アロイのモルフォロジー

図33のような非相溶ポリマー・アロイのモルフォロジーはそのサイズがミクロソーダーであり、ナノスケールのモルフォロジーを駆使する所は少なかった。しかし、研究が進み、図34に示されたようなナノスケールの分相構造も多く見られるようになってきた。<sup>44</sup>

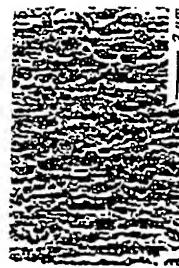


図34 非相溶ポリマー・アロイの分相構造

さらに最近の研究では図35のように剛性の高い高分子を使って高分子を構成するモノマー単位程度の大きさで立体制的に規則性のある構造物を構成している例がある。この場合、高分子鎖が剛直であることが必要で、柔軟な高分子鎖はナノスケールでの運動が激しいので、定まった空間配置をとることができない。高分子を延伸するなどの方法で運動を抑制することも同時に必要であると考えられる。